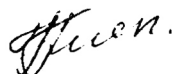


Клепиков Николай Николаевич



**РЕАКЦИИ ИОДИДОВ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНΙΑ
(-АММОНИЯ) С ИОДИДАМИ ВИСМУТА, КАДМИЯ И
РТУТИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Владивосток – 2009

**Работа выполнена в Благовещенском государственном
педагогическом университете**

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
Шарутин Владимир Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пакурина Антонина Павловна;
кандидат химических наук
Васильева Виктория Викторовна

Ведущая организация: Нижегородский государственный
педагогический университет

Защита состоится 28 января 2009 г. в 14⁰⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д 212.056.05 при
Дальневосточном государственном университете: 690600 г.
Владивосток, ул. Октябрьская, 27, ДВГУ, Химический факультет,
тел/факс 8(4232)457609, e-mail:svistun@chem.dvgu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Дальневосточного государственного университета. С
авторефератом можно ознакомиться на сайте www.dvgu.ru.

Автореферат разослан 27 января 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



И.В. Свистунова



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Органические соединения висмута, кадмия и ртути достаточно хорошо изучены, чего нельзя сказать о комплексных соединениях указанных элементов. Между тем, некоторые из них являются сегнетоэлектриками, обладают сверхпроводимостью или полупроводимостью, поэтому разработка способов получения комплексов с заданным строением катиона и аниона, определяющих их свойства, несомненно, позволит расширить ряд объектов исследований в этих областях науки.

Цель работы. Создание эффективных методов синтеза йодсодержащих соединений висмута, кадмия, ртути ионного типа с анионами заданного строения.

Научная новизна работы. Проведено систематическое изучение реакций галогенидов висмута, кадмия и ртути с солями фосфония в различных растворителях при различном мольном соотношении. Впервые синтезированы комплексы висмута, кадмия и ртути с моно-, би-, три-, тетра-, пента- и восьмидерными анионами с I-лигандами, выполняющими различные структурные функции. Структура продукта присоединения в реакциях иодидов элементов с солями фосфония и аммония определяется мольным соотношением реагентов, а также природой исходной органической соли и растворителя. Проанализированы данные рентгеноструктурного анализа 25 полученных в работе соединений и отмечены особенности их строения.

Практическая значимость работы. Разработаны результативные способы синтеза комплексных соединений, содержащих Bi-, Cd- и Hg-содержащие анионы.

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 5 научных статьях в журналах, рекомендованных ВАК (Журнал общей химии, Журнал неорганической химии, Координационная химия).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на IX региональной конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (Благовещенск, 2008).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 123 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 38 таблиц и 38 рисунков. Список литературы включает 120 ссылок.

В первой главе проведен анализ литературных данных о строении комплексных соединений висмута, кадмия и ртути, опубликованных к сентябрю 2006 г.

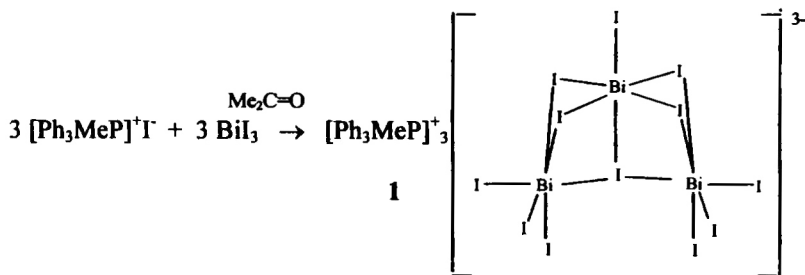
Во второй главе диссертации обсуждаются особенности синтеза и строения полученных в работе комплексов висмута, кадмия и ртути.

В третьей главе приводятся методики синтеза, данные элементного анализа и других методов исследования полученных соединений, а также их физико-химические характеристики.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Известно, что атом висмута проявляет склонность к образованию ионных соединений с полиядерными анионами разнообразного дизайна, поэтому мы исследовали реакции иодидов тетраорганилфосфония с иодидом висмута. Особое внимание мы уделили вопросу влияния мольного соотношения исходных реагентов и природы растворителя в реакциях получения комплексов висмута, поскольку именно эти факторы могут оказывать влияние на формирование структуры комплексных анионов.

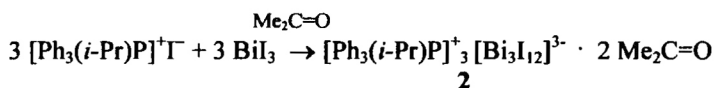
Нами показано, что при взаимодействии эквимольных количеств иодида трифенилметилфосфония и иодида висмута в ацетоне образуется комплекс **1** с трёхъядерным анионом, в котором каждая из концевых группировок BiI_3 связана с центральным атомом Bi двумя μ_2 - и одним μ_3 -йодными мостиками.



Кристалл **1** состоит из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и висмутсодержащих анионов $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, в которых угол BiBiBi составляет 101.54° . Атомы Bi имеют искаженную октаэдрическую координацию. Расстояния Bi-I для

монодендатных лигандов равны 2.883-2.915 Å, 3.011-3.426 Å - для би- и 3.309-3.360 Å - для тридендатного атома I.

Реакция иодида трифенил(изо-пропил)фосфония с иодидом висмута (1:1 мольн.) в ацетоне приводила к образованию комплекса 2, состоящего из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и трёхъядерных анионов линейного строения.



В центросимметричных линейных трёхъядерных анионах $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ атомы Bi имеют октаэдрическое окружение; каждый концевой фрагмент BiI_3 ($\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$ 2.838-2.899 Å) связан с центральным атомом тремя мостиковыми атомами иода ($\text{Bi}-\text{I}$ 3.341-3.481 Å), в то же время расстояния между центральным атомом Bi и мостиковыми атомами иода значительно короче (3.054-3.084 Å).

Продуктом реакции эквимольных количеств иодида трифенилпропилфосфония с иодидом висмута является комплекс 3 с центросимметричным четырёхъядерным анионом, имеющим конформацию «кресло» (рис. 1).

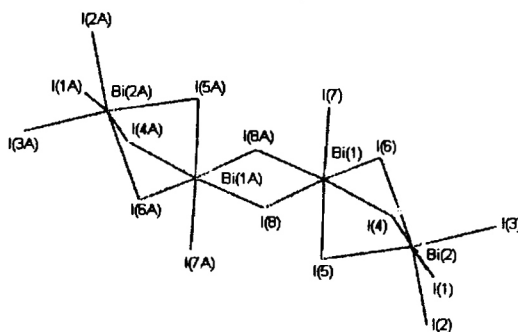
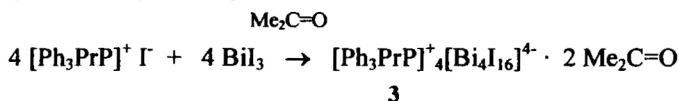
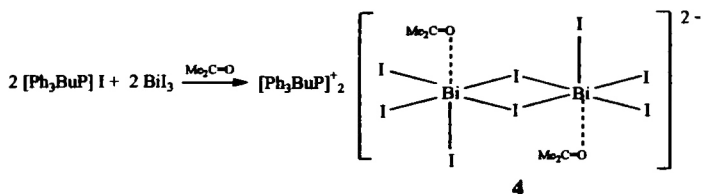


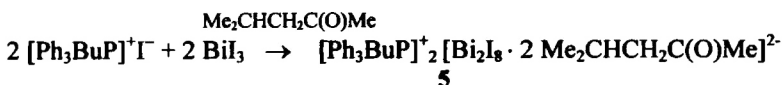
Рис. 1. Строение аниона комплекса 3.

Практически квадратный центральный фрагмент Bi_2I_2 компланарен с четырьмя мостиковыми атомами иода I(4), I(6), I(4A), I(6A) при

В аналогичной реакции йодида трифенилбутилфосфония с йодидом висмута в ацетоне получен комплекс 4 с биядерным анионом, в котором октаэдрические атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами йода. В анионе комплекса 4 атомы Bi и мостиковые атомы йода (μ_2 -I-Bi 3.151 Å) компланарны с четырьмя терминальными атомами йода (Bi-I_{терм} 2.926, 2.995 Å). Два оставшихся положения при атоме висмута занимают атом йода (Bi-I 2.853 Å) и молекула *n*-лиганда (Bi-O 2.747 Å).



Установлено, что смена растворителя (ацетон на 4-метилпентанон-2) не изменяет строения аниона (комплекс 5).


$$2 [\text{Ph}_3\text{AlkP}]\text{I} + 2 \text{BiI}_3 \xrightarrow{\text{dmsO}} [\text{Ph}_3\text{AlkP}]^+_2 [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{dmsO}]^{2-}$$

Alk = *n*-Pr (6), *i*-Bu (7), *n*-Bu (8), *n*-Am (9)

В тетраэдрических катионах комплексов 6-9 углы СРС (106.4-114.8°) близки к теоретическому значению (табл. 1). Наибольший интервал изменения углов СРС наблюдается для катиона *изо*-бутилтрифенилфосфония (106.9-114.8°), а наименьший - для катиона *n*-амилтрифенилфосфония (109.1-111.8°). Связи Bi-O в кристаллах 6-9 более прочные (2.430-2.544 Å), чем аналогичная связь в подобном комплексе с ацетоном 4, что обусловлено более выраженными донорными свойствами dmsO.

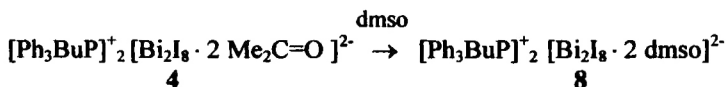
Таблица 1

Некоторые геометрические параметры анионов комплексов висмута общей формулы $[Ph_3AlkP]^+ \cdot [Bi_2I_8 \cdot 2 dmsO]^{2-}$

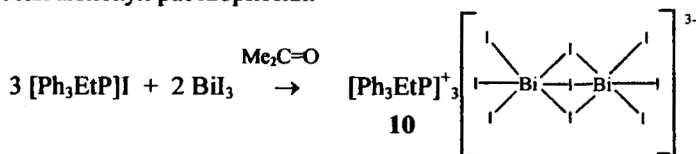
№	Alk	d, Å Bi-I ₇	d, Å Bi-I ₈	d, Å Bi-I ₉	d, Å Bi-O	ω, град. IBiO
6	<i>n</i> -Pr	2.956 2.989	3.167 3.273	2.987	2.458	169.7
7	<i>i</i> -Bu	2.956 2.987	3.156 3.259	3.005	2.430	170.4
8	<i>n</i> -Bu	2.921 2.979	3.191 3.310	2.898	2.507	176.5
9	<i>n</i> -Am	2.933 2.989	3.191 3.316	2.905	2.544	172.0

Следует отметить близость геометрических характеристик анионов комплексов 6 и 7 (которым соответствуют катионы фосфония с одинаковым числом атомов углерода в неразветвленной углеводородной цепи алкильного радикала при атоме фосфора); столь же схожи между собой анионы комплексов 8 и 9 (которым соответствуют катионы фосфония с алкильным заместителем большей длины). Поскольку сингония кристаллов 6-9, структура которых построена из комплексных анионов $[Bi_2I_8 \cdot 2dmsO]^{2-}$ и катионов трифенилалкилфосфония, одинакова, можно предположить, что наблюдаемые отличия анионов комплексов объясняются только строением алкильного заместителя в катионе трифенилалкилфосфония.

Найдено, что комплекс 8 с количественным выходом образуется при перекристаллизации комплекса 4 из dmsO, т.е. имеет место вытеснение из координационной сферы атома висмута слабого *n*-донора более сильным.

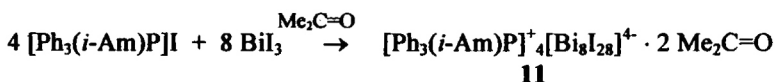


Увеличение концентрации соли тетраорганилфосфония в реакционной смеси оказывает влияние на строение аниона комплекса. Так, взаимодействие трех молей иодида трифенилэтилфосфония с двумя молями иодида висмута в ацетоне сопровождалось образованием комплекса **10** с центросимметричным биядерным трехзарядным анионом, в котором координационная сфера атомов висмута насыщается без участия молекул растворителя.



В биядерных анионах $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (*транс*-углы IBiI составляют 167.59, 169.84 и 174.97°), концевые фрагменты BiI_3 находятся в заслоненной конформации. Пары расстояний между атомами висмута и мостиковыми атомами иода неэквивалентны (3.189-3.360 и 3.224-3.282 Å).

Увеличение концентрации иодида висмута в реакционной среде приводит к усложнению аниона комплекса, который становится восьмиядерным (комплекс **11**).



Выходы и температуры плавления полученных комплексов висмута приведены в табл. 2.

Таким образом, в полученных нами комплексных соединениях катион Bi^{3+} образует моно-, би-, три-, тетра-, пента- и восьмиядерные анионы с I-лигандами, выполняющими различные структурные функции. В состав висмутосодержащих комплексных анионов могут входить молекулы *n*-донорных растворителей. Структура продукта присоединения в реакциях иодида висмута с солями фосфония определяется молярным соотношением реагентов, а также природой исходной ионной соли и растворителя.

Таблица 2

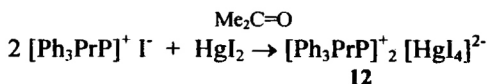
Выходы и т.пл. комплексных соединений висмута

№	Соединение	Т.пл., °С	Выход, %
1	$[\text{Ph}_3\text{MeP}]^+_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$	126	99
2	$[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]^+_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot 2 \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$	180	97
3	$[\text{Ph}_3\text{PrP}]^+_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2 \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$	96	95
4	$[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{Me}_2\text{C}=\text{O}]^{2-}$	74	95
5	$[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^{2-}$	128	96
6	$[\text{Ph}_3\text{PrP}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{dmsO}]^{2-}$	149	90
7	$[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{dmsO}]^{2-}$	128	91
8	$[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{dmsO}]^{2-}$	188	98
9	$[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{dmsO}]^{2-}$	159	92
10	$[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_3[\text{Bi}_3\text{I}_9]^{3-}$	194	98
11	$[\text{Ph}_3(i\text{-Am})\text{P}]^+_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2 \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$	156	93

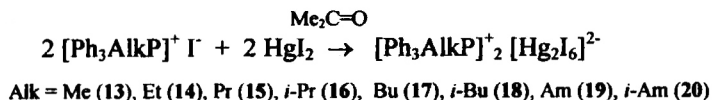
Ртуть, как и висмут, находится в шестом периоде таблицы Д.И.Менделеева. Но если висмут является *p*-элементом, то ртуть, электронная конфигурация которой $5d^{10}6s^2$, относят к семейству *d*-элементов. Для комплексов, которые образует катион Hg^{2+} , характерны, как правило, координационные числа 2 и 4 с линейной или тетраэдрической пространственной конфигурацией соответственно. Поэтому можно предположить, что особенности синтеза и строения комплексов с ртутьсодержащими анионами будут отличаться от обнаруженных нами для комплексов висмута.

Комплексы с ртутьсодержащими анионами получены из иодида трифенилалкилфосфония и иодида ртути в ацетоне при комнатной температуре. При перемешивании реакционной смеси в течение 1-2 ч оранжево-красные кристаллы иодида ртути растворялись, раствора приобретал слабо-желтую окраску.

Взаимодействие трифенилпропилфосфония с иодидом ртути (2:1 мольн.) в ацетоне приводило к образованию желтого комплекса 12.



В то же время продуктом реакций эквимольных количеств иодида трифенилалкилфосфония и иодида ртути в аналогичных условиях являлись комплексы 13-20.



Атомы фосфора в двух типах кристаллографически независимых катионов комплекса **16** имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы СРС составляют 107.8°-111.8°). В анионе $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ фрагмент Hg_2I_2 является плоским центросимметричным и практически квадратным (рис. 2). (Углы IHgI и HgIHg составляют 90.3° и 89.7° соответственно), длины связей $\text{Hg-I}_{\text{мост}}$ (2.819 и 3.069 Å) превышают сумму ковалентных радиусов указанных атомов (2.7 Å); концевые атомы иода связаны с атомами ртути более прочно ($\text{Hg-I}_{\text{к}}$ 2.684 и 2.713 Å). Однако анион в комплексе **17** не такой симметричный, как в комплексе **16**. Четырехчленный цикл в комплексе **17** не является плоским. Расстояния $\text{Hg-I}_{\text{мост}}$ изменяются в интервале от 2.899 до 2.957 Å; связи $\text{Hg-I}_{\text{терм}}$ более прочные (2.664-2.724 Å). Логично предположить, что искажение структуры аниона определяется длиной алкильного радикала в фосфониевом катионе.

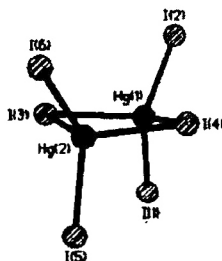
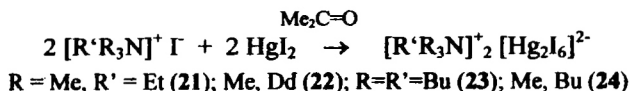
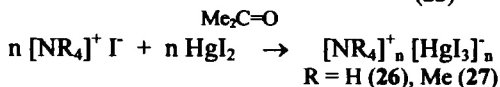
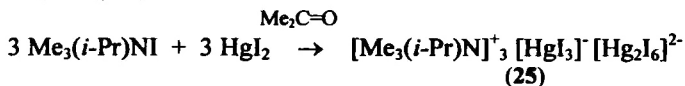


Рис. 2. Строение аниона комплекса **16**.

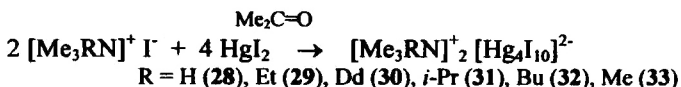
Отметим, что аналогичные комплексы присоединения образуются и в реакциях солей аммония. Так, взаимодействие эквимолярных количеств иодида аммония с иодидом ртути в ацетоне приводит к синтезу комплексов **21-24**.



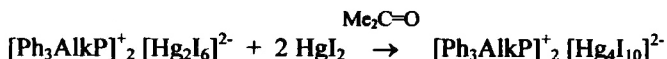
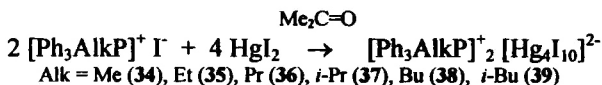
В случае солей аммония с малым объемом азотсодержащего катиона образуются комплексы с иными анионами, например, комплексы 25-27.



В то же время увеличение концентрации иодида ртути в реакционной смеси приводило к синтезу комплекса с тетраядерным ртутьсодержащим анионом.



Аналогичные реакции солей фосфония с иодидом ртути протекали с образованием комплексов 34-39 с тетраядерными ртутьсодержащими анионами, которые были нами также получены из комплексов 13-20 и иодида ртути.



Кристалл комплекса 37 состоит из двух типов кристаллографически независимых трифенил(*изо*-пропил)фосфониевых катионов и centrosymmetricных анионов $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ (рис. 3).

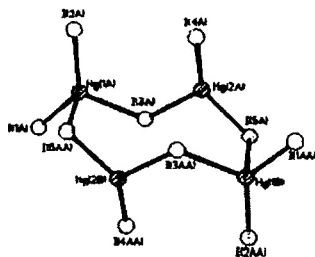


Рис. 3. Строение аниона комплекса 37.

В анионе $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ два типа ртутисодержащих фрагментов (HgI и HgI_2) связаны между собой мостиковыми атомами иода ($\text{Hg}(2\text{A})\text{-I}(3\text{A})$ 2.8408 Å, $\text{Hg}(2\text{A})\text{-I}(5\text{A})$ 2.6879 Å и $\text{Hg}(1\text{A})\text{-I}(3\text{A})$ 2.832 Å, $\text{Hg}(1\text{A})\text{-I}(5\text{A})$ 3.214 Å соответственно). Анион имеет искаженную конформацию «кресло», в котором атомы $\text{Hg}(1)$ разупорядочены по двум положениям. Концевые атомы ртути и иода попарно соединены ($\text{Hg}(2\text{A})\cdots\text{I}(2\text{D})$ 3.334 Å, $\text{Hg}(1\text{A})\cdots\text{I}(4\text{D})$ 3.681 Å), образуя полимерную цепочку.

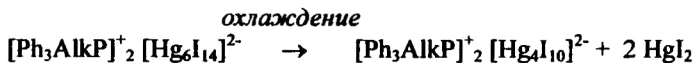
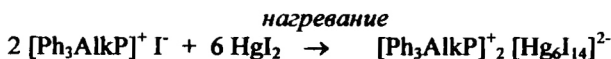
Таблица 3

Выходы и т.пл. комплексов ртути

№	Соединение	Т.пл., °C	Выход, %
12	$[\text{Ph}_3\text{PrP}]^+_2 [\text{HgI}_4]^{2-}$	139	96
13	$[\text{Ph}_3\text{MeP}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	150 (разл.)	97
14	$[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	124 (разл.)	96
15	$[\text{Ph}_3\text{PrP}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	98	98
16	$[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	170	95
17	$[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	102	96
18	$[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	98	97
19	$[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	144	92
20	$[\text{Ph}_3(i\text{-Am})\text{P}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	132	95
21	$[\text{Me}_3\text{EtN}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	158	90
22	$[\text{Me}_3\text{DdN}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	64	93
23	$[\text{Bu}_4\text{N}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	68	97
24	$[\text{Me}_3\text{BuN}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	114	92
25	$[\text{Me}_3(i\text{-Pr})\text{N}]^+_3 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-} [\text{HgI}_3]^-$	182	94
26	$[\text{NH}_4]^+_n [\text{HgI}_3]^-_n$	134	89
27	$[\text{Me}_4\text{N}]^+_n [\text{HgI}_3]^-_n$	256	95
28	$[\text{Me}_3\text{NH}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	110	74
29	$[\text{Me}_3\text{EtN}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	180	88
30	$[\text{Me}_3\text{DdN}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	42	90
31	$[\text{Me}_3(i\text{-Pr})\text{N}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	164	92
32	$[\text{Me}_3\text{BuN}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	138	96
33	$[\text{Me}_4\text{N}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	194	90
34	$[\text{Ph}_3\text{MeP}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	101	90
35	$[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	102	93
36	$[\text{Ph}_3\text{PrP}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	128	95
37	$[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	143	93
38	$[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	110	94
39	$[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]^+_2 [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	120	97

При этом атом Hg(2A) координирован также с атомом I(3AA) центрального фрагмента (Hg(2A)---I(3AA) - 3.897 Å), поэтому можно считать, что для атомов Hg в анионе КЧ=5 и их координация приближается к тригонально-бипирамидальной. Об этом свидетельствуют и значения экваториальных углов I(4A)Hg(2A)I(3A) (123.43°), I(2A)Hg(1A)I(3A) (119.49°) и аксиальных углов I(5A)Hg(1A)I(4D) 169.16°, I(3A)Hg(2A)I(2D) 174.4°. Выходы и температуры плавления полученных нами комплексов ртути приведены в табл. 3.

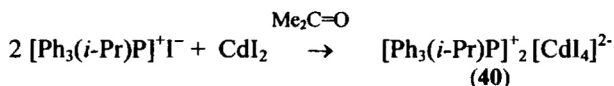
Добавление иодида ртути к растворам комплексов 29-34 приводило к образованию гомогенного раствора только при нагревании, при этом цвет раствора становился желто-зеленым. Однако при охлаждении раствора до комнатной температуры введенный в реакцию иодид ртути выпадал в осадок. Можно предположить, что увеличение концентрации иодида ртути приводит к дальнейшему усложнению строения аниона и образованию комплексного соединения с гексаядерным Hg-содержащим анионом. Этот комплекс устойчив только в растворе, при охлаждении раствора до комнатной температуры и упаривании растворителя образуется более стабильное соединение с тетраядерным анионом.



Таким образом, строение ртутьсодержащего аниона в фосфорсодержащих комплексах зависит от соотношения исходных реагентов. При мольном соотношении реагентов 2:1 образуются комплексы с анионом $[\text{HgI}_4]^{2-}$. В случае эквимольных количеств исходных реагентов имело место образование комплексов с биядерным анионом $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$. Увеличение количества иодида ртути приводило к синтезу комплексов с тетраядерным анионом. Природа растворителя и алкильных заместителей при атоме фосфора не оказывает влияния на структуру аниона.

Атом кадмия – ближайшего аналога ртути, проявляет склонность к образованию мооядерных и биядерных анионов с неорганическими лигандами, часто выполняющими различные структурные функции.

Нами показано, что при взаимодействии иодида трифенил(изо-пропил)фосфония с иодидом кадмия (2:1 мольн.) в ацетоне образуются комплексы с мооядерными анионами.



В анионах комплекса **40** атомы кадмия имеет тетраэдрическую координацию (ICdI 105.86-114.50°, Cd-I 2.7375-2.8043 Å) (рис. 4).

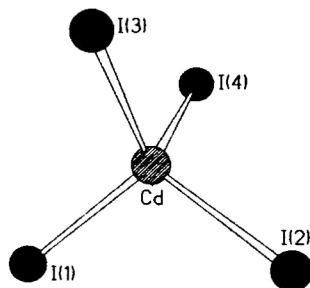
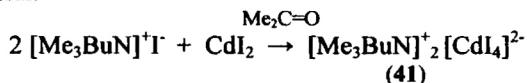
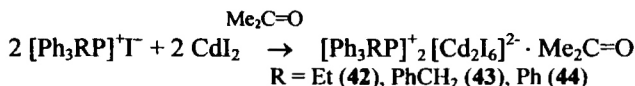


Рис. 4. Строение аниона комплекса **40**.

Следует заметить, что проведение реакции избыточного количества иодида триметиламмония с иодидом кадмия в ацетоне также приводило к образованию комплекса кадмия с мооядерным анионом.



Установлено, что продуктами взаимодействия эквимольных количеств иодида кадмия с иодидами этилтрифенил-, бензилтрифенил- или тетрафенилфосфония в растворе ацетона являются комплексы с биядерным двухзарядным анионом **42-44** (рис. 5).



Указанные реакции, проводимые в растворе диметилсульфоксида, приводили к аналогичным результатам.

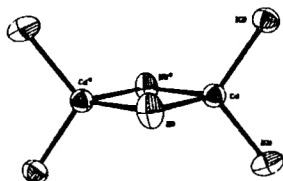


Рис. 5. Строение аниона комплексов 42-44.

В кристаллической ячейке комплекса 42 содержатся два типа кристаллографически независимых centrosymmetricheskikh анионов $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$, изоструктурных рассматриваемым ранее анионам ртути $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$.

Продуктом реакции эквимольных количеств иодида трифенил(*изо*-бутил)фосфония с иодидом кадмия в ацетоне являлся комплекс 45, состоящий из тетраэдрических катионов трифенил(*изо*-бутил)фосфония и полимерных анионов $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}_n$ (рис. 6).

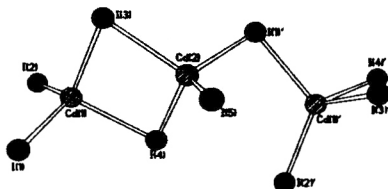
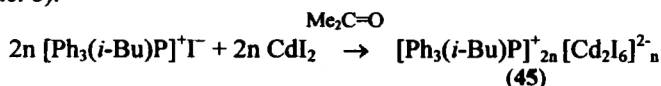


Рис. 6. Строение аниона комплекса 45.

Координация атомов Cd в анионах приближается к тетраэдрической (ICdI 98.10-121.84°). Длины связей Cd-I_x и Cd-I_m составляют 2.6739-2.8160 и 2.7945, 2.8496 Å соответственно. В плоском четырехчленном цикле Cd_2I_2 углы CdI_mCd (80.51° и 81.38°) и I_mCdI_m (98.10° и 97.25°) приближаются к 90°. Структурные фрагменты Cd_2I_6 ассоциируются в полимерную цепочку посредством атомов иода (расстояния $\text{Cd}(2)\text{-I}(1)'$ равны 2.7973(3) Å) вдоль оси а.

Однако взаимодействие эквимольных количеств иодида кадмия и иодида триметил- или триметилэтиламмония

$$n [\text{Me}_3\text{RN}]^+\text{I}^- + n \text{CdI}_2 \xrightarrow{\text{Me}_2\text{C}=\text{O}} [\text{Me}_3\text{RN}]_n^+[\text{CdI}_3]_n^-$$

R = H (46), Et (47)

Значения валентных углов ICdI изменяются в широких пределах - от 96.37 до 123.00° . длины связей $\text{Cd-I}_{\text{мост}}$ изменяются в пределах от 2.831 до 2.915 \AA , $\text{Cd-I}_{\text{терм}}$ составляет 2.737 и 2.706 \AA . Выходы и температуры плавления комплексов кадмия приведены в табл. 4.

№	Соединение	Т.пл., °С	Выход, %
40	$[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]^+_2[\text{CdI}_4]^{2-}$	125	88
41	$[\text{Me}_3\text{NBu}]^+_2[\text{CdI}_4]^{2-}$	78	98
42	$[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$	98	94
43	$[\text{Ph}_3(\text{PhCH}_2)\text{P}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$	194	96
44	$[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$	260	94
45	$[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]^{+}_{2n}[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-n}$	110	85
46	$[\text{Me}_3\text{HN}]^+_n[\text{CdI}_3]^-_n$	72	92
47	$[\text{Me}_3\text{EtN}]^+_n[\text{CdI}_3]^-_n$	185	93

Таким образом, строение кадмийсодержащего аниона в комплексах определяется соотношением реагентов, природой и структурой исходной ониевой соли.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование реакций иодидов висмута, кадмия и ртути с иодидами тетраорганилфосфония и тетраорганиламмония при различном мольном соотношении исходных реагентов, приводящих к образованию с высоким выходом продуктов присоединения. Установлено, что изученные реакции могут служить удобным и результативным методом синтеза указанных комплексов.
2. Установлено, что состав и строение Bi-, Cd- и Hg-содержащих анионов в синтезированных соединениях зависит от соотношения исходных реагентов. Увеличение концентрации иодида металла приводит к усложнению структуры аниона. На формирование его структуры также оказывает влияние объем катиона исходного ониевого соединения.
3. В реакциях солей трифенилалкилфосфония с иодидом висмута определяющее влияние на строение аниона оказывает длина алкильного радикала в фосфониевом катионе. Природа растворителя, как правило, не влияет на структуру аниона. В некоторых случаях растворитель участвует в формировании структуры аниона, насыщая координационную сферу атома висмута.
4. Координационный полиэдр атомов висмута в анионах соединений представляет собой искажённый октаэдр, в котором неподелённая электронная пара проявляет стереохимическую инертность. В комплексных Cd- и Hg-содержащих анионах атомы металла, как правило, тетракоординированы.

**Основное содержание работы изложено
в следующих публикациях:**

1. Клепиков Н.Н. Реакции иодидов висмута, кадмия и ртути с солями фосфония / Материалы IX региональной межвузовской научно- практической конференции « Молодёжь XXI века шаг в будущее » / Благовещенск 21-22 мая 2008 г. // Благовещенск: ДальГАУ, 2008. - Т. 4.- С. 216.
2. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н., Бояркина Е. А., Шарутина О. К. *Синтез комплексных соединений висмута из иодида висмута и солей аммония, фосфония* // Журн. общ. химии.- 2008.- Т. 78, вып. 7.- С. 1089-1090.
3. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н., Бояркина Е.А., Шарутина О.К. *Синтез и строение комплексов висмута: $[Ph_3MeP]^+_6 [BiI_3Br_3]^{3-} [Bi_2I_6Br_3]^{3-} \cdot H_2O_2$, $[Ph_3EtP]^+_3 [Bi_2I_9]^{3-}$, $[Ph_3MeP]^+_4 [Bi_3I_{12}]^{3-}$, $[Ph_3(i-Pr)P]^+_3 [Bi_3I_{12}]^{3-}$ и $[Ph_4Bi]^+_3 [Bi_5I_{18}]^{3-}$* // Журн. неорган. химии.- 2009.- Т. 54.- № 1.- С. 53-69.
4. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Клепиков Н.Н., Шарутина О. К. *Синтез и строение солей фосфония: $[Ph_3AlkP]^+_2 [Hg_2I_6]^{2-}$ и $[Ph_3AlkP]^+_2 [Hg_4I_{10}]^{2-}$* // Журн. неорган. химии.- 2009.- Т. 54.- № 2.- С. 267-273.
5. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н., Бояркина Е.А., Шарутина О. К. *Синтез и строение комплексов висмута $[Ph_3(n-Pr)P]^+_2 [Bi_2I_8 \cdot 2Me_2S=O]^{2-}$, $[Ph_3(i-Bu)P]^+_2 [Bi_2I_8 \cdot 2Me_2S=O]^{2-}$, $[Ph_3(n-Bu)P]^+_2 [Bi_2I_8 \cdot 2Me_2S=O]^{2-}$ и $[Ph_3(n-Am)P]^+_2 [Bi_2I_8 \cdot 2Me_2S=O]^{2-}$* // Журн. неорган. химии.- 2009.- Т. 54.- № 2.- С. 274-282.
6. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н., Бояркина Е.А., Шарутина О. К. *Синтез и кристаллическая структура соединений висмута $[Ph_3BuP]^+_1$, $[Ph_3BuP]^+_2 [Bi_2I_8 \cdot 2Me_2C=O]^{2-}$ и $[Ph_3BuP]^+_2 [Bi_2I_8 \cdot 2 Me_2S=O]^{2-}$* // Коорд. химия.- 2009.- Т. 35.- № 3.- С. 188-192.

Клепиков Николай Николаевич

**РЕАКЦИИ ИОДИДОВ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНΙΑ
(-АММОНИЯ) С ИОДИДАМИ ВИСМУТА, КАДМИЯ И РТУТИ**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Лицензия ЛР № 040326 от 19 декабря 1997 г.

Подписано к печати	Формат бумаги 60х 84 1/16
Бумага тип. N1	уч.-изд. л. 2,88
Тираж 100 экз.	Заказ № 2540

**Издательство Благовещенского государственного
педагогического университета.
Типография Благовещенского гос. пед. университета 675000,
Амурская обл., г. Благовещенск, Ленина, 104, (51-39-74).**

16